



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 44 07 296 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 04 B 35/10

②1 Aktenzeichen: P 44 07 296.1  
②2 Anmeldetag: 4. 3. 94  
④3 Offenlegungstag: 7. 9. 95

DE 44 07 296 A 1

⑦1 Anmelder:  
Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

⑦4 Vertreter:  
SCHMIED-KOWARZIK UND PARTNER, 80803  
München

⑦2 Erfinder:  
Naß, Rüdiger, Dr., 66292 Riegelsberg, DE; Schmidt,  
Helmut, Prof. Dr., 66130 Saarbrücken, DE; Polligkeit,  
Wolfgang, Dr., 35745 Herborn, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern

⑤7 Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit mikrokristallinem Gefüge, die sich insbesondere als Schleifmittel und zur Herstellung von Schleifmaterialien eignen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) (i) eine hydrolysierbare, molekulare, komplexierte Aluminiumverbindung in an sich bekannter Weise einer hydrolytischen Kondensation unter Herstellung eines nanodispersen Sols mit Teilchengrößen  $\leq 100$  nm unterzieht; oder  
(ii) eine metastabile, in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umwandelbare Aluminium-Sauerstoffverbindung in an sich bekannter Weise in ein nanodisperses Sol mit Teilchengrößen  $\leq 100$  nm überführt; oder

(iii) die gemäß (i) und (ii) erhaltenen Produkte in beliebigem Verhältnis homogen miteinander mischt; oder

(iv) die gemäß (i), (ii) oder (iii) erhaltenen Produkte im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99 auf Feststoffbasis mit handelsüblichem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulver mit einer Teilchengröße von  $> 100$  nm homogen mischt;

(b) gegebenenfalls das so erhaltene Produkt in üblicher Weise in ein Gel überführt und dann einer Formgebung unterzieht; und

(c) das gemäß (a) oder (b) erhaltene Produkt ohne vorherigen Zusatz von Impfkristallen in üblicher Weise trocknet, calciniert und sintert.

DE 44 07 296 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 036/342

8/28

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern, und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit mikrokristallinem Gefüge, die sich insbesondere als Schleifmittel bzw. zur Herstellung von Schleifmaterialien eignen.

Aluminiumoxid wird als Korund aufgrund seiner hohen Härte und vergleichsweise niedrigen Herstellungskosten industriell in großen Mengen zu Schleifmitteln verarbeitet. Das am häufigsten verwendete Ausgangsmaterial ist der Schmelzkorund, der aus großen Kristallen besteht, die eine regellose, aber scharfkantige Gestalt besitzen. Daneben gibt es den Sinterkorund, der aus  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern über Sinterprozesse hergestellt wird. Im Unterschied zum Schmelzkorund besitzt der Sinterkorund ein Gefüge, das je nach Qualität der Ausgangspulver, Art und Menge der Zusätze sowie der Sinterbedingungen aus Körnern im Größenbereich von einigen  $\mu\text{m}$  bis mehreren  $10\ \mu\text{m}$  besteht. In den letzten Jahren ist zu diesen Produkten der Sol-Gel-Korund hinzugekommen, der ähnlich wie der Sinterkorund über pulvermetallurgische Verfahren hergestellt wird, aber über ein deutlich feineres Gefüge mit Korngrößen im Bereich von 200 bis 300 nm verfügt. Im Unterschied zum Schmelzkorund und Sinterkorund zeichnet sich der Sol-Gel-Korund durch eine erhöhte Standzeit beim Schleifen aus, was offensichtliche ökologische und ökonomische Vorteile mit sich bringt. Worauf dieser Effekt im Detail zurückzuführen ist, ist bisher nicht bekannt, es wird jedoch angenommen, daß beim Schleifen beim Überschreiten eines kritischen Spandrucks kleine Bereiche aus dem Schleifkorn herausgebrochen werden und zu dessen Nachschärfung führen. Damit ein solcher Mechanismus zum Tragen kommen kann, muß jedes einzelne Schleifkorn über ein sehr feines Gefüge (Korngrößen um 200 nm) verfügen, und die Bindungskräfte zwischen den Körnern oder größeren Kornbereichen sollten so beschaffen sein, daß ein Ausbrechen von kleinen Bereichen möglich ist, ohne daß das ganze Schleifkorn zersplittert.

Zur Herstellung von Schleifpulvern mit mikrokristallinem Gefügen über Sinterprozesse ist festzustellen, daß sehr feinteilige Ausgangspulver mit Teilchengrößen unter 100 nm eingesetzt werden müssen. Als Rohstoff wird bevorzugt Böhmit, eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übergangsmodifikation, eingesetzt. Zur Herstellung eines Schleifpulvers wird der Böhmit durch Zugabe von Säuren (bevorzugt  $\text{HNO}_3$ ) in Wasser dispergiert. Der Suspension werden Sinteradditive (z. B.  $\text{MgO}$  als Kornwachstumsinhibitor) und heterogene Keimbildner (Impfkristalle aus z. B.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zugegeben. Wichtigster Punkt dabei sind die Impfkristalle, da nur in ihrer Gegenwart die Phasenumwandlung des Böhmits in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie der anschließende Sinterprozeß zu Sinterkörpern mit einem dichten mikrokristallinen Gefüge erfolgen. Wird auf die Impfkristalle verzichtet, entsteht beim Sintern ein poröser Körper geringer Härte und mechanischer Festigkeit, der für Schleifaufgaben ungeeignet ist. Die Aufgabe des  $\text{MgO}$  und anderer Sinteradditive besteht darin, das Kornwachstum beim Sintern auf ein Minimum zu reduzieren (Stabilisierung des mikrokristallinen Gefüges). Gleichzeitig können sich die Sinteradditive auch positiv auf die Härte des Korns auswirken. Kernpunkt bei der Herstellung von mikrokristallinen Schleifpulvern aus metastabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen ist somit der Einsatz von heterogenen Keimbildnern (Impf-

kristallen). Da die Herstellung derartiger Impfkristalle mit reproduzierbaren Ergebnissen sehr zeit- und kostenaufwendig ist, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Verfahren zu entwickeln, die ohne den Einsatz von Impfkristallen auskommen, doch ist dies bis heute nicht in zufriedenstellender Weise gelungen. Insbesondere sind die Eigenschaften der Schleifpulver nach Beendigung des Sinterprozesses, wie zum Beispiel Dichte, Härte und Schleifleistung, bei Produkten, die ohne Verwendung von Impfkristallen hergestellt wurden, deutlich schlechter als diejenigen von Materialien, deren Herstellung unter Verwendung von Impfkristallen erfolgte.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit mikrokristallinem Gefüge, das sich zum einen leicht zugänglicher und kostengünstiger Ausgangsmaterialien bedient und zum anderen ohne den Einsatz von Impfkristallen auskommt, wobei es Produkte liefert, die den herkömmlichen unter Einsatz von Impfkristallen hergestellten Produkten bezüglich der oben genannten und anderer Eigenschaften gleichwertig bzw. sogar überlegen sind.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörper mit mikrokristallinem Gefüge aus röntgenamorphen Aluminiumoxiden, Aluminiumhydroxiden und Aluminiumoxidhydroxiden auch ohne den Einsatz von Impfkristallen hergestellt werden können, da es aufgrund des hohen Energiegehalts dieser Produkte bis zu hohen Temperaturen (unter  $800^\circ\text{C}$ ) sehr frühzeitig zu einer Selbstnukleation kommt. Weiterhin wurde gefunden, daß  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körnungen mit mikrokristallinem Gefüge auch dann auftreten, wenn Aluminiumhydroxiden, Aluminiumoxidhydroxiden oder entsprechenden calcinierten Produkten amorphe komplexierte Aluminiumhydroxide als Bindemittel zugegeben werden. Auch in diesem Fall tritt ohne Keimzugabe eine Selbstnukleation auf. Schließlich wurde auch gefunden, daß aus herkömmlichen feinteiligen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulvern und nanoskaligen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vorstufen als Bindemittel ebenfalls Sinterkörper mit mikrokristallinem Gefüge hergestellt werden können. Wie in der vorliegenden Beschreibung verwendet, bedeutet der Begriff "nanoskalig", daß die Teilchengröße des Materials nicht mehr als 100 nm beträgt. Materialien mit Teilchengrößen zwischen 100 und 1000 nm werden als Sub-mikron-Pulver bezeichnet, wie sie zum Beispiel als handelsübliche  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulver vorgefunden werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit mikrokristallinem Gefüge, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- (a) (i) eine hydrolysierbare, molekulare (monomere), komplexierte Aluminiumverbindung in an sich bekannter Weise einer hydrolytischen Kondensation (Sol-Gel-Verfahren) unter Herstellung eines nanodispersen Sols mit Teilchengrößen  $\leq 100\ \text{nm}$  unterzieht; oder
- (ii) eine metastabile, in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umwandelbare Aluminium-Sauerstoffverbindung in an sich bekannter Weise in ein nanodisperses Sol mit Teilchengrößen  $\leq 100\ \text{nm}$  überführt; oder
- (iii) die gemäß (i) und (ii) erhaltenen Produkte in beliebigem Verhältnis homogen miteinander mischt; oder
- (iv) die gemäß (i), (ii) oder (iii) erhaltenen Produkte im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99 auf Feststoffbasis mit handelsüblichem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpul-

ver mit einer Teilchengröße von  $> 100$  nm homogen mischt;

(b) gegebenenfalls das so erhaltene Produkt in üblicher Weise in ein Gel überführt und dann einer Formgebung unterzieht; und

(c) das gemäß (a) oder (b) erhaltene Produkt ohne vorherigen Zusatz von Impfkristallen in üblicher Weise trocknet, calciniert und sintert.

Als hydrolysierbare Aluminiumverbindung gemäß (i) kann prinzipiell jede beliebige monomere (d. h. nicht vorkondensierte) hydrolysierbare Aluminiumverbindung eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Erwägungen und unter Berücksichtigung der bei der Hydrolyse entstehenden Nebenprodukte werden jedoch Aluminiumalkoholate bevorzugt. Besonders bevorzugte Aluminiumalkoholate sind solche der Formel  $Al(OR)_3$ , in der R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl steht.

Die hydrolysierbare Aluminiumverbindung wird vor der Hydrolyse komplexiert. Dabei beträgt das Molverhältnis Al : Komplexbildner vorzugsweise 1 : 0,01 bis 1 : 2, insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 1. Geeignete Komplexbildner sind zum Beispiel  $\beta$ -Diketone (insbesondere Acetylaceton),  $\beta$ -Ketoester (insbesondere Acetessigsäurethylester), Amine, Diamine, Triamine, Carbonsäuren, der Hydrolyse unterliegende Aluminiumsalze usw.

Aus der komplexierten hydrolysierbaren Aluminiumverbindung, die vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel (z. B. einem Alkohol) gelöst vorliegt, wird durch Wasserzusatz und dadurch bedingte Hydrolyse und Kondensation in an sich bekannter Weise ein nanodisperses Sol mit Teilchengrößen von  $\leq 100$  nm hergestellt, das anschließend als solches in den Gelzustand übergeführt, getrocknet, calciniert und gesintert werden kann. Die Kristallisation von  $\alpha$ - $Al_2O_3$  erfolgt dabei direkt aus dem amorphen Gelzustand, im allgemeinen bei Temperaturen unter  $1100^\circ C$  und insbesondere unter  $1000^\circ C$ . Das aus dem Sol bzw. Gel durch Trocknen und Calcinieren erhaltliche Produkt ist insbesondere dadurch gekennzeichnet, daß seine Korngröße nahezu identisch ist mit derjenigen des Sols bzw. Gels und daß es bei Temperaturen von  $> 1000^\circ C$  zu einem dichten mikrokristallinen Sinterkörper umgewandelt werden kann. Um diese Umwandlung günstig zu beeinflussen, ist es von Vorteil, bei der Sol-Herstellung Katalysatoren, zum Beispiel Säuren oder Basen, einzusetzen, um bereits im Sol bzw. später im Gel dem  $\alpha$ - $Al_2O_3$  ähnliche Strukturen zu realisieren. Weiter wird es bevorzugt, für das Sintern von  $Al_2O_3$  übliche Sinteradditive, wie zum Beispiel  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  und Spinelle, vorzugsweise  $MgO$ , zuzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Sinteradditive in Form löslicher Salze zugegeben, aus denen später beim Calcinieren das entsprechende Oxid entsteht. Aufgabe der Sinteradditive ist es, als Kornwachstumsinhibitor zu wirken und/oder die mechanischen Eigenschaften der Sinterkörper günstig zu beeinflussen.

Das wie oben beschrieben durch den Sol-Gel-Prozeß erhaltliche Sol kann jedoch auch auf jede beliebige andere Art und Weise hergestellt werden, solange es sich um ein nanodisperses Sol mit Teilchengrößen von nicht mehr als  $100$  nm (vorzugsweise  $1$  bis  $100$  nm) handelt. So ist es zum Beispiel auch möglich, das nanodisperse Sol durch Deagglomeration von handelsüblichen Pulvern aus Aluminium-Sauerstoffverbindungen mit der entsprechenden Primärteilchengröße herzustellen. Hierfür eignen sich zum Beispiel Pulver aus Böhmit, Pseudoböhmit, Hydragelit, Bayerit,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und Mischungen da-

von. Die Deagglomeration dieser Pulver erfolgt auf übliche Art und Weise, zum Beispiel indem man sie unter sauren Bedingungen in Wasser dispergiert, zum Beispiel mit Hilfe von Rühren und Ultraschallbehandlung.

Schließlich ist es selbstverständlich auch möglich, Mischungen von nanodispersen Selenen, die nach den oben beschriebenen unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden, in beliebigen Mengenverhältnissen einzusetzen. Das Mischen kann prinzipiell auch im (getrockneten) Gel-Zustand erfolgen. Wichtig ist dabei nur, daß eine homogene Mischung der Komponenten erhalten wird. Dies wird am zuverlässigsten mit Hilfe von Dispersionen (Suspensionen) in einem wäßrigen oder organischen Medium erreicht. Die dazu eingesetzten Dispersionen müssen stabil sein. Dies wird zum Beispiel mit in der Keramik üblichen Verfahren durch Zugabe von Dispergierhilfen (anorganische oder organische Säuren, organische Polyelektrolyte, kationische, anionische und nicht-ionische Tenside usw.) erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich gemäß einer weiteren Alternative auch so durchführen, daß man irgendeines der oben beschriebenen nanoskaligen Ausgangsmaterialien (nanodisperses Sol) im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99 auf Feststoffbasis mit handelsüblichem  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Sinterpulver mit einer Teilchengröße von  $> 100$  nm (und gewöhnlich bis zu  $5 \mu m$ , vorzugsweise bis zu  $3 \mu m$ ) homogen mischt. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 5 : 95, und insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80. Wie bereits im vorstehend beschriebenen Fall der Mischung von nanodispersen Ausgangsmaterialien unterschiedlicher Herkunft kann das Mischen in trockenem Zustand oder in Suspension erfolgen, wobei die Dispergierung in einem Dispergiermedium (z. B. in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel einem Alkohol) bevorzugt wird. Wichtig ist jedoch auch hier nur, daß eine homogene Mischung erhalten wird. Auch in diesem Fall können die oben bereits erwähnten Dispergierhilfen eingesetzt werden.

Gemäß der soeben geschilderten Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, auch aus herkömmlichen  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Sinterpulvern mit Teilchengrößen im Sub-mikron- und Mikron-Bereich  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Sinterkörper mit mikrokristallinem Gefüge (und vorzugsweise mit Korngrößen im Bereich von  $0,05$  bis  $5 \mu m$ ) herzustellen. Selbstverständlich können bei allen oben geschilderten Alternativen des erfindungsgemäßen Verfahrens der erhaltenen homogenen Dispersion oder der erhaltenen homogenen Feststoffmischung zusätzliche organische Prozeßhilfsmittel zugegeben werden, um die Verarbeitbarkeit für ein bestimmtes keramisches Formgebungsverfahren, wie zum Beispiel Folien gießen, Schlicker(druck)guß, Gel-Casting und andere, einzustellen.

Wurde eine Dispersion (Suspension) erhalten, wird diese vorzugsweise in ein Gel überführt. Geeignete Verfahren hierfür sind allgemein bekannt, wie zum Beispiel Lösungsmittelentzug, thermisches Gelieren mit oder ohne Zusatz organischer Hilfsmittel, wie z. B. Cellulosen, und die in-situ-Erzeugung von Protonen oder OH-Ionen durch thermische oder lichtinduzierte Zersetzung von entsprechenden Verbindungen. Das Gel kann einer Formgebung unterzogen und durch einschlägig bekannte Techniken in ein Granulat überführt werden, das unter Berücksichtigung der beim Trocknen, Calcinieren und Sintern eintretenden Schwindung die gewünschte Körnung ergibt. Das Gel bzw. die Gelbrocken werden anschließend getrocknet, wobei Temperaturen von  $25$

bis 200°C und gegebenenfalls reduzierter Druck angewendet werden. Das getrocknete Material wird anschließend calciniert, um organische Hilfsmittel zu entfernen und die Kristallisation von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  herbeizuführen. Dies geschieht je nach Zusammensetzung des Pulvers im allgemeinen bei Temperaturen bis 1200°C, vorzugsweise bis 1000°C. Hieran schließt sich eine Sinterung bei Temperaturen von im allgemeinen 800 bis 1800°C, vorzugsweise 1000 bis 1700°C und insbesondere 1000 bis 1600°C, an.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, gesinterte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen mit einer Dichte  $\geq 90\%$  der theoretischen Dichte und mit einer Härte, die gewöhnlich im Bereich von 12 bis 24 GPa liegt, sowie mit einem mikrokristallinen Gefüge herzustellen.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne deren Umfang jedoch zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### 1.1 Herstellung einer Böhmitsuspension (gemäß Alternative (ii))

In ein Becherglas wurde vollentsalztes Wasser (im folgenden als VE-H<sub>2</sub>O bezeichnet) vorgelegt, dessen pH durch Zugabe von Salpetersäure auf 3 eingestellt wurde. Über einen Zeitraum von 1 Stunde wurde die berechnete Menge von im Handel erhältlichem Böhmit-Pulver (Disperal der Firma Condea, 25 Gew.-%) unter Rühren zugesetzt, wobei der pH-Wert ständig kontrolliert und gegebenenfalls durch Zugabe von HNO<sub>3</sub> wieder auf 3 eingestellt wurde. Nach Beendigung der Pulverzugabe wurde die Suspension eine weitere Stunde lang gerührt. Die vollständige Deagglomeration der Pulverpartikel erfolgte durch eine 15-minütige Ultraschallbehandlung der Suspension unter Eiskühlung. Bis zur weiteren Verwendung wurde die Suspension in einem verschlossenen Gefäß unter Rühren aufbewahrt.

#### 1.2 Herstellung einer $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension

Die Herstellung der Suspension aus handelsüblichem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulver (Teilchengröße 100 nm bis 3  $\mu\text{m}$ ) erfolgte analog dem oben unter 1.1 beschriebenen Verfahren. Der Feststoffgehalt der Suspension wurde auf ca. 65 Gew.-% eingestellt.

#### 1.3 Herstellung einer $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Böhmit-Suspension (gemäß Alternative (iii))

Zur Herstellung einer Mischung von 25 Gew.-% Böhmit (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt) und 75 Gew.-%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden 0,54 kg der wie oben unter 1.1 beschrieben hergestellten Böhmitsuspension in einem Becherglas vorgelegt und 0,623 kg  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension (hergestellt wie unter 1.2 beschrieben) wurden unter starkem Rühren dazugegeben. Unter Eiskühlung wurde die Suspension anschließend mit Hilfe eines Ultra-Turrax (T 25) für weitere zwei Minuten homogenisiert und anschließend in den Gelzustand überführt. Die Trocknung erfolgte in einem Ofen ( $T \leq 100^\circ\text{C}$ ), einem Gefriertrockner oder an der Luft.

## 1.4 Herstellung einer Extrusionsmasse

Die Herstellung der Extrusionsmasse erfolgte in einem beheizbaren und evakuierten Knetter mit Sigmascchaukeln. In der Kneterkammer wurden ca. 0,15 l VE-H<sub>2</sub>O vorgelegt. Es wurde so viel Magnesiumnitrat-Hexahydrat zugegeben, daß nach dem Sintern 1,0 Gew.-% MgO, bezogen auf den Feststoffgehalt in dem Sinterkörper, vorlagen. Nach Zugabe von 0,55 kg getrockneten Gelpulvers und gründlichem Kneten wurde eine pastöse Masse erhalten. Diese wurde zunächst bei 50°C durch ständiges Kneten über einen Zeitraum von mehreren Stunden homogenisiert und anschließend bei einem Druck von < 100 mbar in dem Knetter zu einer extrusionsfähigen Masse aufkonzentriert.

## 1.5 Extrusion

Die Extrusion der Masse, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, erfolgte in einem Kolbenextruder. Die zu extrudierende Masse wurde in den Kolben mit einem daran angeflanschten Mundstück gefüllt. Nach Einbau des Kolbens in den Zylinder wurde die gesamte Einheit (Kolben, Zylinder und Mundstück) in eine hydraulische Presse (Maximallast 400 kN) eingebaut. Anschließend wurde der Extrusionszylinder mit der darin enthaltenen Masse durch das Mundstück mittels einer Membranpumpe evakuiert (2 Minuten, 40 mbar). Die Extrusion erfolgte durch kontrollierten Druckaufbau mittels Anlegen einer Last auf den Kolben. Der Extrusionskolben wurde dazu über die hydraulische Presse mit einer einstellbaren gleichförmig linearen Geschwindigkeit in den Zylinder gepreßt. Mit ansteigendem Druck begann die Masse plastisch zu fließen und wurde durch das sich verjüngende Mundstück (Düsenform) gepreßt. Die Extrusion des Grünkörpers erfolgte dabei in Richtung der Schwerkraft.

## 1.6. Herstellung der Schleifpulver

Die gemäß 1.5 erhaltenen Grünkörper wurden an der Luft getrocknet und anschließend in einem Backenbrecher auf die geeignete Korngröße zerkleinert. In einem abschließenden Sinterprozeß wurden die erhaltenen groben Pulver entsprechend dem folgenden Sinterprogramm gesintert:  
Aufheizrate Raumtemperatur bis 500°C: 5 K/Minute  
Haltezeit bei 500°C: 1 Minute  
Aufheizrate 500°C bis 1450°C: 15 K/Minute  
Haltezeit 1450°C: 90 Minuten  
Abkühlrate 1450°C bis 60000: 30 K/Minute, danach Ofenabkühlung.

### Beispiel 2

#### 2.1 Herstellung von komplexiertem Aluminiumhydroxid-Gelpulver (gemäß Alternative (i))

264,4 g Aluminium-*sec*-butylat wurden in 200 g Isopropanol gelöst, und unter Kühlung wurde eine Lösung von 70,6 g Acetessigsäureethylester in 200 g Isopropanol innerhalb von 2 Stunden zugeotropft. Anschließend wurden 48,4 g Wasser in 200 g Isopropanol gelöst und dem g lösten komplexierten Aluminium-Alkoholat zugegeben. Danach wurde so lange Isopropanol abdestilliert, bis eine hochviskose Masse entstanden war. Diese konnte direkt weiterverarbeitet oder durch Trocknen in ein Gelpulver überführt werden.

## 2.2 Herstellung von gemischten Solen aus Böhmit und komplexiertem Aluminiumhydroxid (gemäß Alternative (iii))

Zu einer 15 Gew.-%-igen Böhmitsuspension, die in Wasser aus Disperal der Firma Condea durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} = 2$ ) in ähnlicher Weise wie oben unter 1.1 beschrieben hergestellt worden war, wurden eine Lösung von 5,8 g Magnesiumnitrat in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und danach 1,3 g des gemäß 2.1 oben hergestellten Gelpulvers gegeben. Die Mischung wurde durch Verdampfen des Lösungsmittels in ein Gel überführt und anschließend nach dem folgenden Calcinierv- und Sinterprogramm thermisch nachbehandelt:

Aufheizrate Raumtemperatur bis  $600^\circ\text{C}$ : 3 K/Minute  
 Haltezeit bei  $600^\circ\text{C}$ : 60 Minuten  
 Aufheizrate  $600^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$ : 10 K/Minute  
 Haltezeit bei  $1000^\circ\text{C}$ : 6 Minuten  
 Aufheizrate  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1400^\circ\text{C}$ : 15 K/Minute  
 Haltezeit bei  $1400^\circ\text{C}$ : 60 Minuten  
 Abkühlrate auf Raumtemperatur: Ofenabkühlung.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern mit mikrokristallinem Gefüge, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a) (i) eine hydrolysierbare, molekulare, komplexierte Aluminiumverbindung in an sich bekannter Weise einer hydrolytischen Kondensation unter Herstellung eines nanodispersen Sols mit Teilchengrößen  $\leq 100$  nm unterzieht; oder
  - (ii) eine metastabile, in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandelbare Aluminium-Sauerstoffverbindung in an sich bekannter Weise in ein nanodisperses Sol mit Teilchengrößen  $\leq 100$  nm überführt; oder
  - (iii) die gemäß (i) und (ii) erhaltenen Produkte in beliebigem Verhältnis homogen miteinander mischt; oder
  - (iv) die gemäß (i), (ii) oder (iii) erhaltenen Produkte im Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 1 : 99 auf Feststoffbasis mit handelsüblichem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulver mit einer Teilchengröße von  $> 100$  nm homogen mischt;
  - (b) gegebenenfalls das so erhaltene Produkt in üblicher Weise in ein Gel überführt und dann einer Formgebung unterzieht; und
  - (c) das gemäß (a) oder (b) erhaltene Produkt ohne vorherigen Zusatz von Impfkristallen in üblicher Weise trocknet, calciniert und sintert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der komplexierten hydrolysierbaren Aluminiumverbindung von (i) um ein vorzugsweise mit einer  $\beta$ -Dicarbonylverbindung komplexiertes Aluminiumalkoholat handelt.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößen im nanodispersen Sol von (i) und (ii) 1 bis 100 nm betragen.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die metastabile, in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandelbare Aluminium-Sauerstoffverbindung aus Böhmit, Pseudoböhmit, Hydragel, Bayerit,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon ausgewählt wird und insbesondere Böhmit umfaßt.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsver-

hältnis in (iv) 95 : 5 bis 5 : 95, insbesondere 80 : 20 bis 20 : 80, beträgt.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das handelsübliche  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterpulver von (iv) eine Teilchengröße von bis zu 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise bis zu 3  $\mu\text{m}$ , aufweist.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das homogene Mischen gemäß (iii) und (iv) durch Dispergieren, vorzugsweise in Anwesenheit von Dispergierhilfen, in einem vorzugsweise wäßrigen Medium erfolgt.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in Anwesenheit von üblichen Sinteradditiven, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , durchgeführt wird.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung bei Temperaturen von 25 bis  $200^\circ\text{C}$ , gegebenenfalls unter vermindertem Druck, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Calciniervung bei Temperaturen von bis zu  $1200^\circ\text{C}$ , insbesondere bis zu  $1000^\circ\text{C}$ , erfolgt.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern bei Temperaturen von  $800$  bis  $1800^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $1000$  bis  $1600^\circ\text{C}$ , durchgeführt wird.

12.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörper mit mikrokristallinem Gefüge, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörper gemäß Anspruch 12 als Schleifpulver oder zur Herstellung von Schleifmaterialien.

- Leerseit -

THIS PAGE BLANK (USPTO)